



**SUOMI—FINLAND**

**(FI)**

**Patentti- ja rekisterihallitus**  
**Patent- och registerstyrelsen**

**[B] (11) KUULUTUSJULKAISU**  
**UTLÄGGNINGSSKRIFT 66034**

(45)

(51) Kv.Kk.<sup>3</sup>/Int.Cl.<sup>3</sup> D 21 C 11/04

(86) Kv. hakemus — Int. ansökan

(21) Patentihakemus — Patentansökan 812053

(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag 30.06.81

(23) Alkuperä — Giltighetsdag 30.06.81

(41) Tehtä julkaisui — Blivt offentlig 31.12.82

(44) Näkövakuutus ja kassajulkaisu pvm. —  
Ansökan utlagd och utskriftens publicerad 30.04.84

(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet

(71)(72) Allan Johansson, Rue des Latter, 1217 Mayrin, Sveitsi-Schweiz(CH)  
Teemu Tanner, Kohmankaari 1 K 43, 33310 Tampere 31, Suomi-Finland(FI)

(74) Oy Kolster Ab

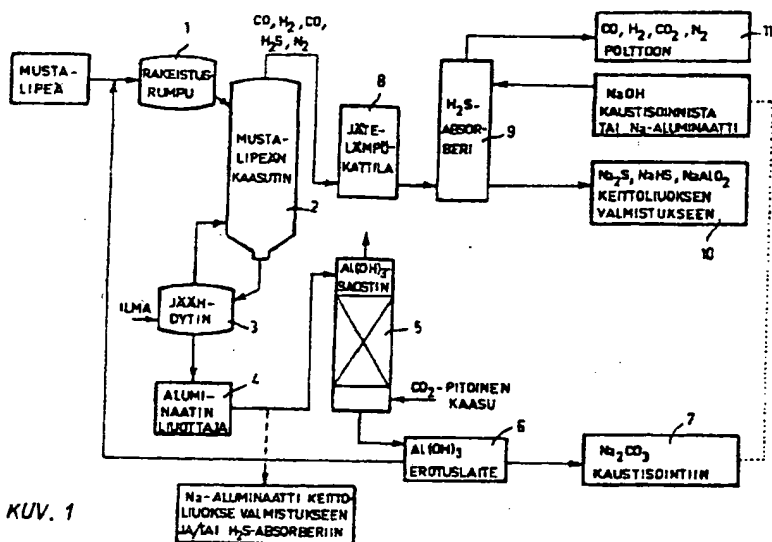
(54) Menetelmä selluloosan valmistamiseksi ja kemikaalien talteenottamiseksi - Förfarande för framställning av cellulosa och för återvinning av kemikalier

(57) Tiivistelmä

Keksintö koskee menetelmää sulfaattijätelipeän kemikaalien ja lämmön talteenottamiseksi, jolloin haihdutettu mustalipeä rakeistetaan kierrätetyn  $Al(OH)_3$ :n ja  $NaAlO_2$ :n tai  $TiO_2 \cdot n \cdot H_2O$ :n ja  $Na_2TiO_3$ :n avulla, jonka jälkeen rakeet syötetään jätelipeän kaasuttimeen, jossa lämpötila on 700–1250°C. Rakeet, jotka eivät sisällä hiiltä, orgaanista aineista tai rikkiä, poistetaan kaasuttimesta, jäähdytetään ilmalla ja murskataan, jonka jälkeen osa muodostuneesta natriumaluminaatista tai natriumtitanaatista haluttaessa kierrätetään rakeistukseen ja loput liuotetaan veteen. Tällöin muodostuu joko  $NaOH$ :a ja  $TiO_2 \cdot n \cdot H_2O$ :a, joka saostuu ja palautetaan kiertoön, tai, käytettäessä  $Al(OH)_3$ -kiertoa, alkaalinen aluminaattiliuos, jota suoraan voidaan käyttää  $H_2S$ :n absorptioliuoksena ja keittoliuoksena sulfaattikeitossa  $Al(OH)_3$  voidaan myös saostaa liuoksesta ja kierrättää takaisin rakeistukseen, jolloin jäljelle jäävä, pääasiallisesti  $Na_2CO_3$ :a sisältävä emäliuos johdetaan kaustisointiin. Jätelipeän kaasutuksesta saatua kaasuseosta jäähdytetään, jonka jälkeen  $H_2S$  absorboidaan kaasusta  $NaOH$ -liuokseen tai suoraan alkaliseen aluminaattiliuokseen. Saatua liuos johdetaan keittoliuoksen valmistukseen ja polttokaasu poltetaan.

## (57) Sammandrag

Uppfinningen avser ett förfarande för återvinning av kemikalier och värme i sulfatavlut, varvid indunstad svartlut granuleras medelst cirkulerad  $\text{Al}(\text{OH})_3$  och  $\text{NaAlO}_2$  eller  $\text{TiO}_2 \cdot n \cdot \text{H}_2\text{O}$  och  $\text{Na}_2\text{TiO}_3$ , varefter partiklarna tillförs en gasningsanordning för avlut, där temperaturen är  $700-1250^\circ\text{C}$ . Partiklarna, som ej innehåller kol, organiskt material eller svavel, avlägsnas från gasningsanordningen, avkyles med luft och krossas varefter en del av det bildade natriumaluminatet eller natriumtitanatet om så önskas cirkuleras till granuleringen och resten löses i vatten. Härvid bildas antingen  $\text{NaOH}$  och  $\text{TiO}_2 \cdot n \cdot \text{H}_2\text{O}$ , som faller ut och återföres för cirkulation, eller, vid användning av  $\text{Al}(\text{OH})_3$ -cirkulation, en alkalisk aluminatlösning, som direkt kan användas som absorptionslösning för  $\text{H}_2\text{S}$  eller som kokvätska i sulfatkoket.  $\text{Al}(\text{OH})_3$  kan även utfällas ur lösningen och återcirkuleras till granuleringen, varvid den resterande moderlösningen innehållande huvudsakligen  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  leds till kausticeringen. Gasblandningen, som erhållits vid gasningen av avluten, avkyles, varefter  $\text{H}_2\text{S}$  absorberas från gasen i en  $\text{NaOH}$ -lösning eller direkt i den alkaliska aluminatlösningen. Den erhållna lösningen leds till kokvätskeframställningen och förbränningsgaserna brännes.



KUV. 1

Menetelmä selluloosan valmistamiseksi ja kemikaalien talteenottamiseksi.

Keksintö koskee alkalista selluloosakeittoa, jossa  
5 keittokemikaaleina käytetään natriumaluminaattia ja natrium-  
sulfidia. Tarkemmin sanottuna keksintö koskee menetelmää  
selluloosan valmistamiseksi ja kemikaalien talteenottami-  
seksi, jolloin lehti- tai havupuuhaketta keitetään natrium-  
sulfidipitoisella natriumaluminaatin vesiliuoksella tavan-  
10 omaisessa sulfaattiselluloosakeittimessä standardiolosuht-  
teissa. Menetelmälle on tunnusomaista, että keitosta ero-  
tettu jätelipeä syötetään haihdutuksen jälkeen kaasutti-  
meen, jossa lämpötila on  $700-1250^{\circ}\text{C}$ , kuuma epäorgaaninen  
aines poistetaan kaasuttimesta, jäähdytetään kaasutukseen  
15 tarvittavalla ilmalla, murskataan ja liuotetaan veteen ja  
saatua alkalista aluminaattiliuosta käytetään kaasuttimessa  
tuotetun kaasun sisältämän  $\text{H}_2\text{S}$ :n absorptioliuoksena, jolloin  
saadaan 1-4 paino-%  $\text{Na}_2\text{S}$ :a ja  $\text{NaHS}$ :a sekä 5-20 paino-%  
 $\text{NaAlO}_2$ :a sisältävä liuos, joka soveltuu sellaisenaan ilman  
20 erillistä kaustisointia selluloosan keittoon, ja saatu  
rikkivedystä vapaa kaasu poltetaan sopivassa kattilassa.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä keittokemikaalit  
ovat palautettavissa keittoon regeneroidussa muodossa ilman  
erillistä kaustisointivaihetta. Aluminaatin käyttö auto-  
25 kaustisoinnin apukemikaalina on sinänsä tunnettua sulfiitti-  
prosessissa, ns. Sonoco-menetelmässä (Cook, W.R. Tappi  
57 (1974), 9, s. 94-96), sekä FI-patenttijulkaisun 62 562  
mukaisessa kaksivaihepoltossa. Aluminaattia on myös ehdo-  
tettu lisättäväksi rikkivapaaseen alkalikeittoon (ns. sooda-  
30 keitto) (ks. US-patenttijulkaisu 2 601 110), jolloin kuiten-  
kin noin puolet alkalista on lisättävä natriumhydroksidin  
muodossa, mikä tekee autokaustisoinnin mahdolltomaksi.

Julkaisussa Paperi ja puu No 2, 1979, s. 98-103  
todetaan, että natriumaluminaatti ei ole riittävän vahva  
35 emäs, jotta se voisi korvata natriumhydroksidin keitossa.

Julkaisussa Paperi ja puu No 3, 1978, s. 129-132 todetaan, että natriumaluminaatti-autokaustisointia voidaan käyttää vain rikittömässä keitossa.

- Seuraavassa viitataan liitteenä olevaan kuvioon 1, jossa on esitetty  $\text{Al}(\text{OH})_3$ :n kierto ja jätelipeän kaasutus keksinnön mukaisessa menetelmässä.

- Keitosta 1 saatu haihdutettu mustalipeä 2 rakeistetaan kierrätetyn  $\text{Al}(\text{OH})_3$ :n ja  $\text{NaAlO}_2$ :n kanssa 10-20 mm:n rakeiksi rakeistusrummuissa 3, sinänsä tunnetulla tavalla, minkä jälkeen rakeet syötetään jätelipeän kaasuttimeen 4, jossa lämpötila on  $700-1250^\circ\text{C}$ . Muodostuvan natriumaluminaatin korkean sulamispisteen vuoksi toimitaan koko ajan kiinteässä faasissa. Jätelipeän kaasutus on tunnettua tekniikkaa mm. SCA-Billerud-prosessista (STFI Meddelanden, serie D7, 1976, s.- 132-138). Kuumat rakeet, jotka eivät enää sisällä orgaanista ainesta eikä rikkiä, poistetaan kaasuttimen pohjalta ja jäähdytetään esim. leijupetijäähdyttimellä 5. Jäähdytys suoritetaan ilmalla, joka tarvitaan kaasutukseen. Tämän jälkeen rakeet murskataan ja haluttaessa osa muodostuneesta natriumaluminaatista kierrätetään rakeistukseen 1. Loput natriumaluminaatista liuotetaan veteen 6 ja haluttaessa veteen liukenematon aines voidaan erottaa ja palauttaa kiertoon.

- Jätelipeän kaasutuksesta saatu kaasuseos jäähdytetään jätelämpökattilassa 7 ja mahdollisesti lisäksi suihku-jäähdyttämällä.  $\text{H}_2\text{S}$  absorboidaan suoraan alkaliseen alumiinaattiliuokseen. Tämä on tunnettua tekniikkaa, joka voidaan suorittaa erittäin pienin  $\text{H}_2\text{S}$ -häviöin. Absorptiolaitteessa 8  $\text{H}_2\text{S}$  reagoi  $\text{NaOH}$ :n kanssa, jolloin saadaan liuos, joka sisältää  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{NaHS}$  ja  $\text{NaAlO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ -vapaa kaasu poltetaan sopivassa kattilassa.

- On yllättäen havaittu, että  $\text{H}_2\text{S}$ :n absorboinnista saatu liuos soveltuu sellaisenaan ilman erillistä kaustisointia selluloosan keittoliuokseksi. Näin voidaan sulfaattiselluloosaprosessin kemikaalikiertoa yksinkertaistaa keittotehon siitä kärsimättä, jolloin vältetään perinteellisen kaustisoinnin ja soodakattilan aiheuttamat korkeat investointikustannukset sekä jälkimmäiseen liittyvät käyttövaikeudet ja riskit.

Keksinnön mukaisella menetelmällä on tunnettuihin menetelmiin se ero ja etu, että sulan muodostus jätelipeän kaasuttimessa vältetään. Natriumaluminaatin korkeasta sulamispisteestä johtuen toimitaan koko ajan kiinteässä faasissa. Tämän lisäksi voidaan ratkaisevasti vähentää sulfaattiprosessin investointikustannuksia aluminaattiliuosta käytettäessä välttämällä täysin kaustisointi ja yksinkertaistamalla lämmön talteenotto mustalipeästä.

Seuraavat esimerkit valaisevat keksintöä:

10

ESIMERKKI 1 (vertailuesimerkki)

Tavallinen sulfaattiselluloosakeitto suoritettiin laboratorio-olosuhteissa seuraavasti:

Pyörivällä sekoittimella varustettuun 1 litran autoklaaviin lisättiin

100 g	ilmankuivattua suomalaista mäntyhaketta (kosteus 10%)
12,6 g	NaOH
6,3 g	Na <sub>2</sub> S
20 3,5 g	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
350 g	H <sub>2</sub> O

Autoklaavi suljettiin ja keitto suoritettiin nostamalla lämpötila termosoidulla öljylämmityksellä 20°C:sta 80°C:een 0,5 tunnissa ja 80°C:sta 170°C:een 2,0 tinnissa. Reaktori pidettiin lopullisessa keittolämpötilassa 170°C 1,5 tuntia. Autoklaavi jäähdytettiin tunnissa 60°C:een.

Reaktoriseos siirrettiin autoklaavista 2 l dekantteriin johon lisättiin 300 g kylmää vettä, minkä jälkeen kuidut erotettiin keittolipeästä suodattamalla. Erotettu selluloosajae pestiin kaksi kertaa 5 litralla vettä, jonka jälkeen kuidut suodatettiin eroon ja kuivattiin 12 tuntia 105°C:ssa. Näin pesty ja kuivattu selluloosajae punnittiin ja todettiin sellusaannon mallikeitossa olleen 48,3 g. Saadun selluloosan ligniinipitoisuus määrättiin n.s. kappaluvun perusteella (TAPPI standardi). Ligniinipitoisuus = 7,9%.

ESIMERKKI 2

Suoritettiin koekeitto laboratorio-olosuhteissa jossa alkalilisäys annosteltiin pelkästään natriumalumi-  
naattina. Sekä sulfiditeetti että kokonaisalkali keitto-  
5 liuoksessa oli sama kuin vertailukeitossa (esimerkki 1).

Pyörivällä sekoittimella varustettuun 1 litran läm-  
mitettävään autoklaaviin lisättiin siis:

100 g ilmakeivattua suomalaista mäntyhaketta  
(kosteus 10%)  
10 54 g  $\text{Na AlO}_2$   
12,6 g  $\text{Na}_2\text{S}$   
3,5 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$   
750 g  $\text{H}_2\text{O}$

Keitto suoritettiin käyttämällä samoja lämpötiloja  
15 kuin esimerkissä 1.

Reaktion jälkeen reaktioseos siirrettiin 2 l dekant-  
teriin kuten edellisessä esimerkissä, lisättiin 300 g kylmää  
vettä sekä erotettiin kuidut keittolipeästä suodattamalla.  
Erotettu mustalipeä otettiin talteen myöhempiä kokeita varten  
20 ja selluloosajae pestiin ja kuivattiin kuten esimerkissä 1.  
Pestyn ja kuivatun sellun saannoksi saatiin 55,6 g, kappaluku  
oli 66,2 ja vastaava ligniinipitoisuus oli 9,9%.

ESIMERKKI 3

25 Suoritettiin esimerkin 2 mukainen koekeitto käyttäen  
100 g ilmakeivattua koivuhaketta (kosteus 9%) mäntyhakkeen  
asemesta. Pesun ja kuivauksen jälkeen todettiin sellusaan-  
noksi 54,0 g, kappaluku oli 36,9 ja vastaava ligniinipitoi-  
suus oli 5,5%.

30 Keiton jälkeen erotettu mustalipeä otettiin talteen  
jatkokokeita varten.

ESIMERKKI 4

Kahdessa edellisessä esimerkissä 2 ja 3 erotettu  
mustalipeänäyte väkevöitiin sekä käsiteltiin keittokemikaa-  
35 lien regeneroimiseksi seuraavalla tavalla,

Väkevöinnin jälkeen mustalipeän koostumus oli:

43,2 g	orgaanista ainesta, jossa oli 9% natriumia (3,9) g)
15 g	$\text{Al}(\text{OH})_3$
5 3,2 g	$\text{Na}_2\text{SO}_4$
0,56 g	$\text{NaOH}$
0,2 g	$\text{Na}_2\text{S}$
80 g	$\text{H}_2\text{O}$

- Yllä oleva mustalipeänäyte kuivattiin  $110^\circ\text{C}$ :ssa, jolloin saatiin kuiva-ainetta 61,5 g. 50 g tästä kuiva-aineesta jauhettiin ja hehkutettiin kaasutusuunissa pelkistävissä olosuhteissa ( $\text{CO}$  kaasuvirtaus 30 ml/min) nostamalla lämpötila  $800^\circ\text{C}$ :een 2 tunnissa ja pitämällä tuote 1/2 tuntia  $800^\circ\text{C}$ :ssa ennen jäähdyttämistä.
- 15 Kaasutusreaktorista poistuva kaasu pestiin johtamalla se 2-n  $\text{NaOH}$  liuoksen läpi (100 ml) mahdollisesti vapautuneen  $\text{H}_2\text{S}$  kaasun keräämiseksi. Hehkutusjäte 29 g liuotettiin 500 ml tislattua vettä ja liukenematon hiilipitoinen jäännös erotettiin suodattamalla, kuivattiin ja punnittiin. Tämä liukene-
- 20 maton jäännös (20 g) hehkutettiin posliiniupokkaassa  $800^\circ\text{C}$ :ssa hiilen polttamiseksi; veteen liukenematon hehkutusjäte (4,9 g) otettiin alumiinioksiidiksi ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

- Hehkutusjätteen veteen liukeneva osuus analysoitiin. Todettiin että vesiliuos ei sisältänyt karbonaatteja ja että
- 25 siihen liuennut  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  määrä oli 0,16 g vastaten n 6% näytteen alkuperäisestä sulfaattimäärästä.

- Liuoksen  $\text{Na}_2\text{S}$  pitoisuus määrättiin titraamalla. Todettiin liuoksen sisältävän 1,2 g  $\text{Na}_2\text{S}$  mikä vastaa 2,2 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (alkuperäisestä määrästä 2,6 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Natriumhydroksidi-
- 30 pesuliuoksesta löytyi 0,2 g natriumsulfaattia vastaava rikkivety määrä. Puuttuva rikki oli ilmeisesti poistunut rikkivety-nä kaasuvirran mukana.

- Liuoksen kokonaisalkali titrattiin. Tästä vähennettiin natriumsulfidin osuus, jolloin todettiin että alkaliniteetti
- 35 vastasi 0,087 mol  $\text{NaOH}$ . Tämän mukaan liuokseen oli liuennut 7,1 g  $\text{Na Al O}_2$ , (ylimääräinen alumiinihydroksidi esiintyi kuten jo aikaisemmin todettiin liukenemattomassa jäännöksessä hehkutuksen jälkeen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :na).

Ylläolevan mukaan veteen liuenneen osan koostumus kaasutuksen jälkeen oli:

	7,1	g	$\text{NaAlO}_2$		54	g
	0,16	g	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	x 7,6	1,2	
5	1,3	g	$\text{Na}_2\text{S}$		10,4	

mikä vastaa lähes täsmälleen esimerkeissä 2 ja 3 käytettyä keittokemikaalikoostumusta.

#### ESIMERKKI 5

- 10 Suoritettiin esimerkin 4 mukainen koe, jossa kaasureaktorista poistuva kaasu pestiin  $\text{H}_2\text{S}$ :n talteenottamiseksi, johtamalla kaasu ensin aluminaattiliuoksen (200 ml) läpi, jonka koostumus oli

	14	g	$\text{Na AlO}_2$
15	0,4	g	$\text{Na}_2\text{SO}_4$
	200	g	$\text{H}_2\text{O}$

ja tämän jälkeen 2N NaOH-liuoksen (100 ml) läpi.

- Liuokset analysoitiin kokeen jälkeen, jolloin todettiin, että natriumaluminaattiliuos sisälsi 0,3 g natriumsulfaattia
- 20 vastaavan natriumsulfidi(rikkivety)-määrän. Toisesta pesuliuoksesta (2N NaOH) ei löytynyt rikkiä.



## Patenttivaatimus

- Menetelmä selluloosan valmistamiseksi ja kemikaalien talteenottamiseksi, jolloin lehti- tai havupuuhaketta kei-
- 5 tetään natriumsulfidipitoisella natriumaluminaatin vesiliuoksella tavanomaisessa sulfaattiselluloosakeittimessä standardiolosuhteissa, t u n n e t t u siitä, että kei-
- tosta erotettu jäteliipeä syötetään haihdutuksen jälkeen kaasuttimeen, jossa lämpötila on  $700-1250^{\circ}\text{C}$ , kuuma epä-
- 10 orgaaninen aines poistetaan kaasuttimesta, jäähdytetään kaasutukseen tarvittavalla ilmalla, murskataan ja liuotetaan veteen ja saatua alkalista aluminaattiliuosta käytetään kaasuttimessa tuotetun kaasun sisältämän  $\text{H}_2\text{S}$ :n absorptioliuok-
- sena, jolloin saadaan 1-4 paino-%  $\text{Na}_2\text{S}$ :a ja  $\text{NaHS}$ :a sekä
- 15 5-20 paino-%  $\text{NaAlO}_2$ :a sisältävä liuos, joka soveltuu sellaisenaan ilman erillistä kaustisointia selluloosan keittoon, ja saatu rikkivedystä vapaa kaasu poltetaan sopivassa kattilassa.